

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L 1/10, D01F 2/00, 2/28, C08J 5/18, B60C 9/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/20629 (43) Date de publication internationale: 3 août 1995 (03.08.95)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CH95/00014 (22) Date de dépôt international: 24 janvier 1995 (24.01.95) (30) Données relatives à la priorité: 94/01098 26 janvier 1994 (26.01.94) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A. [CH/CH]; Route Louis-Braille 10 et 12, CH-1763 Granges-Pacot (CH). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HUSTON, Rima [CH/CH]; Frohburgstrasse 194, CH-8057 Zurich (CH). ESNAULT, Philippe [FR/CH]; Tramstrasse 81, CH-8050 Zurich (CH). MERALDI, Jean-Paul [CH/CH]; Giblenstrasse 53, CH-8049 Zurich (CH).			(81) Etats désignés: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, MX, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: CELLULOSE FORMATE CONTAINING COMPOSITION FOR FORMING A RESILIENT HEAT-CONVERTIBLE GEL (54) Titre: COMPOSITION CONTENANT DU FORMIATE DE CELLULOSE ET POUVANT FORMER UN GEL ELASTIQUE ET THERMOREVERSIBLE (57) Abstract <p>A composition containing cellulose formate and a solvent system. At a temperature of at least T_f, the composition is a solution, and at a temperature substantially lower than T_f, the composition is a resilient, heat-convertible gel. A method for preparing a regenerated cellulose article by processing said composition, gel spinning to give a fibre or film, and a regenerated cellulose fibre having, <i>inter alia</i>, excellent fibrillation resistance and optionally being a monofilament fibre, are also disclosed. Such fibres or films are useful in textile applications or in industrial applications, e.g. for reinforcing other articles, including tyre treads.</p> (57) Abrégé <p>Composition contenant du formiate de cellulose et un système solvant. Pour une température au moins égale à une valeur T_f, la composition est une solution et pour une température notablement inférieure à T_f, la composition est un gel élastique et thermoréversible. Procédé pour préparer un article en cellulose régénérée, par transformation de cette composition. Filage de gel pour obtenir une fibre ou un film. Fibre en cellulose régénérée présentant notamment une excellente résistance à la fibrillation, cette fibre pouvant être une fibre monofilamentaire. Ces fibres ou ces films peuvent être utilisés dans des applications textiles, ou dans des applications techniques, par exemple pour renforcer d'autres articles, notamment des enveloppes de pneumatiques.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Composition contenant du formiate de cellulose et pouvant former un gel élastique et thermoréversible.

L'invention concerne les compositions pour obtenir des articles en cellulose régénérée, notamment des fibres ou des films, les procédés pour obtenir ces articles, ainsi que les fibres cellulosiques elles-mêmes.

On connaît depuis très longtemps la réalisation de fibres de viscose et de rayonne par un procédé au mouillé dans lequel la formation de la fibre dans le bain de coagulation est assurée par une coagulation résultant de l'action déshydratante d'une solution d'électrolytes et de l'extraction du solvant (voir par exemple "Cellulose chemistry and its applications", Ed. T.P. Nevell et S.H. Zeronian, Ellis Horwood Limited, 1985, chap. 18, et "Physics and chemistry of cellulose fibers" de P.H. Hermans, Elsevier, 1949, 3ème partie). Ce procédé met en oeuvre une succession d'étapes complexes présentant des caractéristiques importantes de pollution.

Divers procédés ont été décrits pour tenter de remédier à cet inconvénient de pollution et nous les résumons ci-dessous.

On a proposé de dissoudre directement la cellulose dans des amines tertiaires N-oxydes, notamment le N-oxyde de N-méthylmorpholine, comme décrit par exemple dans les brevets US-A-4 416 698, US-A-4 734 239, DD 298 653. Ces solvants ont la caractéristique de se décomposer facilement en donnant des peroxydes qui peuvent conduire à des explosions et provoquer la dégradation de la cellulose. D'autre part, les fibres issues de ce procédé présentent une tendance marquée à la fibrillation.

Il est connu de préparer des fibres de cellulose par dissolution de cellulose dans un mélange de N,N-diméthylacétamide (DMAC) et de LiCl, comme décrit par exemple dans le brevet US-A-4 302 252 et dans la demande de brevet européen EP-A-178 293, mais ce procédé nécessite une activation préalable de la cellulose.

Les demandes de brevets japonais JP-A-60/199 912 et JP-A-60/209 006 décrivent la réalisation de fibres en utilisant des solutions de cellulose dans des solvants organiques contenant des composés halogénés de tétra-alkylammonium. Ce procédé ne permet pas de dépasser une concentration en poids de 6 % en cellulose dissoute.

- 2 -

La demande de brevet WO-A-85/05115, et les brevets équivalents EP-B-179822, US-A-4 839 113, décrivent la réalisation de fibres en formiate de cellulose à partir de solutions anisotropes de formiate de cellulose dans de l'acide formique et de l'acide phosphorique cristallin à 99 %, ces fibres pouvant être régénérées. Le procédé pour l'obtention des fibres n'est pas polluant et les fibres en cellulose régénérée ainsi obtenues se caractérisent par des propriétés mécaniques très élevées, en particulier le module initial et la ténacité ont des valeurs importantes. Cependant les fibres ainsi obtenues ont une structure très ordonnée, une morphologie particulière qui reflètent le caractère anisotrope des solutions de départ, et qui les rend impropres à une utilisation textile.

La demande de brevet WO-A-94/17136 décrit des fibres en cellulose régénérée qui sont obtenues à partir de solutions isotropes de formiate de cellulose dans des solvants appropriés. Le procédé décrit dans cette demande n'est pas polluant, et il est très souple puisqu'il permet d'obtenir à la fois des fibres dites "techniques" (type rayonne) et des fibres dites "textiles" (type viscose). Les fibres obtenues se caractérisent notamment par une structure moins ordonnée, une morphologie présentant une plus grande continuité en direction transversale, comparées aux fibres décrites dans la demande WO-A-85/05115 précitée. Elles présentent cependant des valeurs d'allongement à la rupture qui restent modérées dans la majorité des cas, ce qui peut se révéler gênant pour certaines applications, en particulier pour des applications textiles.

L'invention a notamment pour but de remédier aux inconvénients précités ou de limiter ces inconvénients en proposant une composition comportant un dérivé cellulosique, un procédé pour obtenir des articles en cellulose régénérée, notamment des fibres ou des films, à partir de ladite composition, ainsi qu'une fibre en cellulose régénérée.

La composition conforme à l'invention est caractérisée par les points suivants :

- a) elle contient du formiate de cellulose et un système, dit "système solvant", susceptible de dissoudre ce formiate ;
- b) - pour une température au moins égale à une valeur T_f , la composition est une solution ;
- pour une température notablement inférieure à T_f , la composition est un gel élastique et thermoréversible.

- 3 -

Le procédé conforme à l'invention pour préparer un article en cellulose régénérée est caractérisé par les points suivants :

- a) on transforme la composition précédemment définie en un objet liquide ayant la forme de l'article désiré, à une température telle que la composition est une solution ;
- b) on effectue une trempe thermique dudit objet liquide, par refroidissement rapide de la solution dans un milieu de gélification dont la température est notablement inférieure à T_f , de façon à obtenir un gel élastique et thermoréversible ;
- c) on lave l'article sous forme dudit gel pour enlever la totalité ou la majeure partie du système solvant ;
- d) on régénère la cellulose de l'article ;
- e) on lave et on sèche l'article ainsi régénéré.

Le procédé conforme à l'invention est notamment utilisé pour obtenir une fibre ou un film par transformation de la composition, notamment par extrusion, lors de l'étape a) ci-dessus, en un objet liquide ayant la forme d'une fibre ou d'un film.

La fibre en cellulose régénérée conforme à l'invention, constituée d'au moins un filament, est caractérisée en ce qu'elle a les propriétés suivantes :

- a) le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate, noté DS_f et exprimé en %, vérifie la relation suivante : $0 < DS_f < 5$;
- b) le filament a, en section transversale, une morphologie pratiquement continue de la périphérie jusqu'au coeur ;
- c) le filament ne fibrille pas, ou quasiment pas ;
- d) la fibre a un module initial au moins égal à 500 cN/tex, un allongement à la rupture au moins égal à 5 % et une ténacité au moins égale à 15 cN/tex.

La fibre conforme à l'invention est notamment une fibre monofilamentaire dont le diamètre est supérieur à 40 μm et dont le titre est supérieur à 2,0 tex.

L'invention concerne également les articles en cellulose régénérée, notamment les fibres et les films, obtenus avec le procédé conforme à l'invention, ainsi que les assemblages comportant au moins une fibre et/ou un film conformes à l'invention, de tels assemblages pouvant être par exemple des câbles, par exemple des câbles de monofilaments, des retors ou des fibres

- 4 -

multifilamentaires tordues sur elles-mêmes, de tels articles, assemblages pouvant être par exemple hybrides, composites, c'est-à-dire comportant des éléments de nature différente, éventuellement non conformes à l'invention.

Les articles et/ou les assemblages conformes à l'invention peuvent être utilisés notamment dans l'emballage (par exemple dans le domaine agroalimentaire), dans l'industrie textile, ou encore comme renforts techniques, par exemple pour renforcer des articles en caoutchouc ou en matières plastiques, en particulier des courroies, des tuyaux, des enveloppes de pneumatiques, l'invention concernant également ces articles renforcés.

De préférence le système solvant est formé d'au moins un constituant (I) solvant aprotique du formiate de cellulose et d'au moins un constituant (II) non solvant du formiate de cellulose, la quantité de ce non solvant, ou de l'ensemble de ces non solvants, étant au moins égale à 10 % en poids et au plus égale à 40 % en poids du poids total du système solvant.

Avantageusement :

- le constituant solvant aprotique est choisi dans le groupe (I) formé par les alkylsulfoxydes, les lactames, les amides acycliques, les dérivés cycliques de l'urée substitués par le méthyle sur l'azote, les lactames et les amides acycliques pouvant être, ou non, substitués, et
- le constituant non solvant est choisi dans le groupe (II) formé par l'eau et les alcools.

Les composés du groupe (I) sont par exemple la γ -pyrrolidone, la N-méthylpyrrolidone, la N-éthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, le tétraméthylènesulfoxyde, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, la N-formylmorpholine, la N-formylpyrrolidine, le ϵ -caprolactame, le N-méthylcaprolactame, le N-méthylvalérolactame, le N-méthylformamide, la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, la 1,3-diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2-pyrimidinone. On utilise de préférence le diméthylsulfoxyde.

Les alcools du groupe (II) peuvent être monofonctionnels ou polyfonctionnels (comportant au moins deux fonctions), composés de préférence de 2 à 7 carbones dans la chaîne principale. Sont préférés, le glycérol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol.

- 5 -

L'invention sera aisément comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et de la figure unique qui montre les courbes force-allongement de gels obtenus avec des compositions conformes à l'invention.

I. Mesures et tests utilisés

1. Mesures effectuées sur le formiate de cellulose de départ

1.1 Degré de polymérisation de la cellulose sous forme de formiate de cellulose de départ

On régénère la cellulose de ce dérivé cellulosique en traitant ce dérivé à reflux avec de la soude normale. On lave à l'eau la cellulose obtenue, on la sèche et on mesure le degré de polymérisation (noté DP) comme suit.

On détermine la viscosité inhérente IV de la matière cellulosique selon la norme suisse SNV 195 598 de 1970, mais à différentes concentrations qui varient entre 0,5 et 0,05 g/dl. La viscosité inhérente est définie par l'équation

$$IV = (1/C) \times \ln(t/t_0)$$

dans laquelle C représente la concentration en matière cellulosique sèche, "t" représente la durée d'écoulement de la solution diluée de polymère, t_0 représente la durée d'écoulement du solvant pur, dans un viscosimètre de type Ubbelohde, et Ln représente le logarithme népérien, les mesures étant réalisées à 20°C.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est donnée par extrapolation à concentration nulle de la viscosité inhérente IV.

La masse moléculaire moyenne en poids M_w est donnée par la relation de Mark-Houwink : $[\eta] = KM_w^\alpha$ où les constantes K et α sont respectivement : $K = 5,31 \times 10^{-4}$; $\alpha = 0,78$, ces constantes correspondant au système de solvant utilisé pour la détermination de la viscosité inhérente.

Ces valeurs sont données par L. Valtasaari dans le document Tappi 48, 627 (1965).

Le degré de polymérisation (DP) est défini par la formule:

$$DP = (M_w)/162 ,$$

162 étant la masse moléculaire du motif élémentaire de la cellulose.

1.2 Degré de substitution du formiate de cellulose de départ (degré de formylation)

On pèse avec précision 400 mg de formiate de cellulose, on les introduit dans un erlenmeyer. On ajoute 50 ml d'eau et 4 ml de soude normale (NaOH 1 N). On chauffe à 100°C à reflux pendant 1/2 heure sous azote ; on régénère ainsi la cellulose du formiate. Après refroidissement, la soude en excès est titrée en retour avec une solution d'acide chlorhydrique décinormale (HCl 0,1 N).

Le degré de substitution (noté DS) déterminé par cette méthode donne le pourcentage total du nombre de fonctions alcool de la cellulose qui ont été estérifiées, c'est-à-dire que DS = 100 % lorsque les trois fonctions alcool du motif de la cellulose sont estérifiées, et DS = 30 % lorsque 0,9 fonction alcool est estérifiée.

Le DS ainsi déterminé donne donc directement le pourcentage de fonctions alcool de la cellulose qui ont été transformées en groupes formiate.

2. Mesures effectuées sur la composition

2.1. Mesure de T_f (température de fusion du gel)

Environ 5 g de la composition sous forme d'une solution ayant une température de 100 à 130°C, sont versés directement dans un tube en verre de dimensions 20 mm x 10 cm, ce tube étant à température ambiante. La solution gélifie en se refroidissant à la température ambiante en épousant la forme du tube. On ferme le tube en verre et on le place, retourné, dans un bain d'huile thermostaté. On chauffe le bain d'huile de façon que sa température augmente de 2°C par minute. La température à laquelle l'échantillon de gel commence à glisser dans le tube, sous l'effet de la fusion du gel à la paroi du tube, est notée par définition comme la température de fusion, T_f , du gel. La précision de la mesure est de l'ordre de $\pm 3^\circ\text{C}$. Après fusion complète, la composition peut être à nouveau gélifiée en la

- 7 -

refroidissant à une température notablement inférieure à T_f , par exemple à une température inférieure d'environ 50°C à la température T_f , c'est-à-dire que le gel est thermoréversible.

2.2. Propriétés mécaniques du gel

On fait couler la composition sous forme d'une solution, ayant une température de 100 à 130°C, dans un moule qui est à la température ambiante. La quantité versée est excédentaire par rapport à la quantité nécessaire pour remplir le moule. Le moule est en acier inoxydable. Ses dimensions intérieures sont de 150 x 150 x 2,5 mm et ses dimensions extérieures sont de 180 x 180 x 7,0 mm.

On applique immédiatement sur le moule un couvercle (plaque en acier inoxydable de 180 x 180 x 5 mm), ce qui permet d'évacuer par pression la solution excédentaire. Des entailles sont ménagées sur les côtés du moule pour faciliter l'évacuation de la solution excédentaire.

Le moule ainsi recouvert est ensuite immédiatement placé sous une presse à température ambiante. Une charge de 5 kN est appliquée sur le moule pour permettre d'évacuer le reste de solution excédentaire et amène au contact le couvercle et les bords du moule.

Le moule est laissé sous charge à température ambiante pendant 24 heures. Pendant cette phase de refroidissement, la solution gélifie. Au bout de ces 24 heures, on obtient, par simple démoulage, une plaque de gel d'épaisseur moyenne 2,5 mm. L'épaisseur de cette plaque est mesurée au 1/10ème de mm.

Des éprouvettes de traction sont ensuite découpées dans cette plaque de gel à l'aide d'un emporte-pièce appelé emporte-pièce d'éprouvette dite Scott. L'emporte-pièce d'éprouvette Scott est de longueur totale $127 \pm 0,01$ mm et de largeur maximale $22,7 \pm 0,05$ mm. L'emporte-pièce possède une partie centrale étroite de longueur 25,4 mm et de largeur constante $3,18 \pm 0,03$ mm. On réalise ainsi de 5 à 6 éprouvettes par plaque.

Les éprouvettes de gel ainsi obtenues sont ensuite tractionnées jusqu'à la rupture

- 8 -

sur une machine Zwick Gmbh & Co (Allemagne) de type 1445 dans les conditions suivantes : pinces pneumatiques à mors plats (dimensions de 38 x 50,5 mm) contrôlées par une pression de 5 bar ; cellule de 1 kN ; longueur entre les pinces de 80 mm ; vitesse de traction de 500 mm/min ; température de 20°C ; degré d'humidité de 65 %. L'éprouvette de gel est positionnée dans les pinces sous une prétension d'environ 5 à 20 cN, la partie étroite de l'éprouvette étant centrée par rapport à la distance entre les pinces.

Dans ces conditions, on obtient une courbe force-allongement qui est caractéristique de la composition dans sa phase gel. La force est mesurée en newton et l'allongement en %. La précision, en absolu, sur les valeurs des forces à la rupture obtenues est en moyenne de l'ordre de ± 6 N et sur les valeurs d'allongement à la rupture, elle est en moyenne de l'ordre de ± 12 %. La contrainte à la rupture nominale de l'éprouvette de gel est ensuite calculée à partir de la valeur moyenne de la force à la rupture mesurée (moyenne de 5 mesures) et de la valeur moyenne de la section de la partie étroite de l'éprouvette au repos. Cette section est définie comme le produit de la largeur de la partie centrale de l'emporte pièce, soit 3,18 mm et de la valeur moyenne de l'épaisseur de la plaque de gel mesurée après démoulage (moyenne sur 6 mesures en mm). La valeur de la contrainte à la rupture nominale est donnée en MPa.

2.3 Degré de substitution du formiate de cellulose dans la composition

La composition, à l'état de solution, est refroidie à température ambiante, et ainsi transformée en gel. On extrait le système solvant du gel par lavage à l'eau, à la température ambiante, dans un appareil à disperser. Après filtration et nouveau lavage avec de l'acétone, on obtient une poudre qui est ensuite séchée dans une étuve sous vide à 40°C, pendant au moins 30 minutes.

On pèse avec précision 200 mg de formiate de cellulose ainsi obtenu, on les introduit dans un erlenmeyer. On ajoute 40 ml d'eau et 2 ml de soude normale (NaOH 1 N). On chauffe à 90°C à reflux pendant 15 minutes sous azote. On régénère ainsi la cellulose du formiate. Après refroidissement, la soude en excès est titrée en retour avec une solution d'acide chlorhydrique décimale (HCl 0,1 N).

Le degré de substitution (noté DS_c) déterminé par cette méthode donne le pourcentage total du nombre de fonctions alcool de la cellulose qui sont

estérifiées dans la composition, c'est-à-dire que $DS_c = 100 \%$ lorsque les trois fonctions alcool du motif de la cellulose sont estérifiées, et $DS_c = 30 \%$ lorsque 0,9 fonction alcool est estérifiée.

Le DS_c ainsi déterminé donne donc directement le pourcentage de fonctions alcool de la cellulose qui sont transformées en groupes formiate.

3. Mesures effectuées sur les fibres régénérées

3.1. Propriétés mécaniques des fibres

Par "fibres", on entend ici soit des fibres multifilamentaires, constituées de manière connue de plusieurs filaments élémentaires de faible diamètre (faible titre), soit des fibres monofilamentaires, encore appelées "monofilaments", constituées d'un seul filament de diamètre important (titre élevé). Les fibres monofilamentaires de l'invention ont notamment un diamètre supérieur à $40 \mu m$ et un titre supérieur à 2,0 tex.

Par "conditionnement", on entend le stockage des fibres, avant mesure de leurs propriétés, selon la norme européenne DIN EN 20139 de septembre 1992 (utilisation d'une atmosphère standard: température de $20^\circ C$; hygrométrie de 65 %).

Le titre des fibres est déterminé selon la norme d'Allemagne DIN 53830 de juin 1965, les fibres étant conditionnées au préalable. La mesure est opérée sur au moins trois échantillons; chacun correspondant à une longueur de 50 m, par pesée de cette longueur de fibre. Le titre est donné en tex (poids en gramme de 1000 mètres de fibre).

Les propriétés mécaniques des fibres (ténacité, module initial et allongement à la rupture) sont mesurées à l'aide d'une machine de traction ZWICK GmbH & Co (Allemagne) de type 1435 ou de type 1445 (machines correspondant aux normes d'Allemagne DIN 51220, 51221, et 51223), et, sauf indication différente, selon le mode opératoire décrit dans la norme d'Allemagne DIN 53834. Les fibres subissent une traction sur une longueur initiale de 400 mm. S'il s'agit de fibres multifilamentaires, ces dernières reçoivent pour la mesure une faible torsion de protection préalable (torsion avec un angle d'hélice de 6° environ). Tous les

résultats donnés sont une moyenne de 10 mesures.

La ténacité (T) et le module initial (Mi) sont indiqués en cN par tex (centinewton par tex). L'allongement à la rupture (Ar) est indiqué en pourcentage. Le module initial (Mi) est défini comme la pente de la partie linéaire de la courbe force-allongement, qui intervient juste après la prétension standard de 0,5 cN/tex. T, Mi et Ar sont mesurés sur des fibres conditionnées.

3.2 Caractéristiques chimiques des fibres

La détermination du degré de substitution des fibres régénérées (noté DS_f) est effectuée de la façon suivante :

Environ 400 mg de fibre sont coupés en morceaux de 2-3 cm et on les introduit dans un erlenmeyer. On ajoute 50 ml d'eau et 1 ml de soude normale (NaOH 1N). La matière est mélangée à température ambiante, pendant 15 minutes. La soude en excès est titrée avec une solution d'acide chlorhydrique décimale (HCl 0,1 N). La valeur de DS_f , calculée comme au paragraphe 1.2 pour le degré de substitution du formiate de départ (DS), donne le pourcentage de fonctions alcool de la cellulose qui restent transformées en groupes formiate après régénération.

3.3 Morphologie des fibres

La morphologie des filaments élémentaires des fibres étudiées peut être examinée au microscope optique de polarisation, ces filaments étant disposés entre polariseur et analyseur linéaires croisés, l'axe de ces filaments étant parallèle aux surfaces planes du polariseur et de l'analyseur. On peut également examiner les filaments au microscope électronique.

On observe tout d'abord ces filaments à l'état initial, c'est-à-dire intacts, puis on poursuit l'observation tout en leur faisant subir, par étapes successives, une abrasion progressive. Cette action abrasive est réalisée simplement, par exemple en frottant, en râpant plus ou moins la surface des filaments, ceci à l'aide d'un objet non coupant de taille adaptée, comme par exemple une gomme, un élément de pince ou de spatule.

Une telle analyse de la morphologie des filaments, pris individuellement, renseigne sur leur cohésion latérale, c'est-à-dire sur leur cohésion dans une direction transversale (normale à l'axe du filament).

Les fibres sont ici étudiées telles qu'elles, à l'état sec. Elles ne contiennent qu'une faible proportion d'eau, qui constitue leur humidité résiduelle naturelle.

3.4 Test de Fibrillation à l'eau

L'étude de l'aptitude à la fibrillation des fibres, ou en d'autres termes de leur résistance à la fibrillation, peut être conduite à l'aide d'un test, dit "test de fibrillation à l'eau", réalisé sur des filaments élémentaires de ces fibres, gonflés dans l'eau.

De manière connue, on entend par fibrillation des fibres cellulosiques une décohésion partielle, locale, superficielle, des filaments considérés. Cette décohésion, essentiellement longitudinale (c'est-à-dire selon l'axe du filament) fait suite à une sollicitation mécanique de frottement et d'abrasion de la surface, et elle est notablement renforcée lorsque cette sollicitation mécanique vient se conjuguer, comme dans le présent test, à une action supplémentaire de gonflement dans l'eau.

Cette fibrillation se traduit par l'apparition, à la surface des filaments, d'un nombre plus ou moins important de fibrilles ayant la forme, l'apparence de cheveux très fins, ou de rubans, de pelures très minces. Ces fibrilles, microfibrilles ou pelures très minces, ont une épaisseur (par exemple un diamètre) notablement inférieure à celle des filaments sur lesquels elles se forment, en général d'un facteur 10 ou 20 au moins, par exemple inférieure au micromètre ou au dixième de micromètre, et ont une longueur limitée, par exemple de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres. On sait que la fibrillation des fibres cellulosiques peut varier dans une très large mesure, selon leur nature, leur mode de réalisation. Le test de fibrillation à l'eau peut notamment servir à établir un classement entre ces fibres.

Ce test de fibrillation, typiquement utilisé pour des fibres cellulosiques textiles, est décrit dans la référence suivante: I. Marini et al, Chemiefasern/Textilindustrie, 43./95. Jahrgang, November 1993, pp. 879-883.

- 12 -

Huit filaments élémentaires sont coupés à une longueur de 200 mm, puis introduits avec 4 ml d'eau distillée dans un flacon de contenance 25 ml, à température ambiante. Le flacon est ensuite agité pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur type Salvis à 200 tours par minute. Les filaments sont ensuite séchés à température ambiante et observés au microscope électronique à balayage, sous un grossissement de 200 à 2000 selon le diamètre des filaments (par exemple 200 pour des monofilaments dont le diamètre est supérieur à 40 μm). L'état de surface des filaments ainsi traités est comparé à celui des filaments avant le test de fibrillation.

Comme indiqué dans le document de I. Marini ci-dessus, un classement peut être établi entre différentes fibres, selon une appréciation visuelle globale des filaments testés, grâce à une échelle de fibrillation consistant en des notes (ou degrés) de fibrillation variant de 0 à 6.

II - Réalisation des fibres

Dans tous les exemples qui suivent, les compositions conformes à l'invention sont mises en oeuvre par filage, c'est-à-dire par extrusion à travers une filière, pour donner des articles en cellulose régénérée qui sont soit des fibres multifilamentaires, soit des fibres monofilamentaires.

1. Réalisation du formiate de cellulose

Le formiate de cellulose est préparé par exemple conformément à la demande WO-A 85/05115 précitée à partir de cellulose, d'acide formique et d'acide orthophosphorique cristallin à 99 %.

On utilise à titre d'exemple le mode opératoire suivant : on introduit dans un malaxeur à double enveloppe, comportant des bras en Z, de la poudre de cellulose (dont l'humidité est en équilibre avec l'humidité ambiante de l'air). On ajoute ensuite un mélange d'acide orthophosphorique cristallin à 99 % et d'acide formique. Les trois composants se trouvent par exemple dans les proportions suivantes : cellulose 16 % ; acide orthophosphorique 51 % ; acide formique 33 % (% en poids).

- 13 -

Le tout est mélangé pendant une période d'environ 2 à 4 heures, la température du mélange étant maintenue entre 10 et 20°C. Dans ces conditions le degré de polymérisation subit une diminution de 20 à 30 %. La variation de la proportion relative d'acide formique permet de faire varier le degré de substitution (DS). Dans ces conditions, le DS obtenu est compris entre 40 % et 50 %.

La solution de formiate de cellulose ainsi obtenue est extrudée hors du mélangeur comportant des bras en Z par une vis d'extrusion sous forme de joncs liquides d'environ 0,5 mm de diamètre que l'on plonge dans l'eau froide (par exemple 10°C). On obtient ainsi, par coagulation et lavage neutre, des joncs de formiate de cellulose que l'on sèche avec de l'air chaud. Il va de soi que cette méthode n'est citée qu'à titre d'exemple, c'est ainsi que, selon les conditions d'extrusion, on peut obtenir des joncs beaucoup plus fins, voire des fibres grossières, sous forme de bourre de formiate de cellulose. La réalisation de films minces, par exemple en extrudant la solution sur les cylindres d'une calandre est également possible.

2. Réalisation des compositions de filage

Les compositions de formiate de cellulose conformes à l'invention sont obtenues en dissolvant ces joncs de formiate de cellulose sec dans les systèmes solvants étudiés.

On utilise à titre d'exemple le mode opératoire suivant :

Les joncs sont coupés en segments longs d'environ 10 mm. Le mélange des constituants formant le système solvant est réalisé préalablement à température ambiante. Les joncs coupés et le système solvant sont introduits dans un réacteur à température ambiante. Ce réacteur comporte un récipient à double enveloppe, un agitateur, des prises de vide, et des arrivées d'azote.

Ce mélange est ensuite progressivement amené, en un temps d'environ une heure, à la température de 110°C, sous faible agitation. Au cours de cette première étape peut être inclus un palier de dégazage, sous vide partiel. Dans un deuxième temps, la mise en solution est poursuivie en isotherme à 120°C, sous agitation, pendant environ de 2 à 3 heures, jusqu'à l'obtention d'une solution limpide, homogène, exempte de bulle. Cette deuxième phase peut être réalisée sous atmosphère inerte. Il va de soi que cette méthode n'est citée qu'à titre

d'exemple. Les températures et les durées indiquées peuvent varier sensiblement selon le mélange étudié et la composition souhaitée.

3. Filage de la composition

La composition qui, dans le réacteur précédemment décrit, est à une température supérieure à T_f (par exemple 120°C), est sous forme d'une solution, c'est-à-dire sous une forme liquide, fluide, homogène. Cette solution est transférée par l'application d'une pression d'azote vers le bloc de filage et elle alimente une pompe de filature. A partir de cette pompe de filature, on extrude la solution à travers une filière (précédée d'un filtre) comportant n orifices ou capillaires d'extrusion (n étant égal à 1, 26 ou 100 dans les exemples), de diamètre D (50, 100, 300 ou 800 micromètres dans les exemples). La veine liquide qui sort de chaque orifice acquiert une vitesse de sortie notée V_e dans le tableau 2. Au cours du cheminement depuis le réacteur vers la filière, la solution est progressivement amenée à la température de filage voulue qui est proche de la température de la filière notée T_e dans le tableau 2.

On transforme ainsi la composition en un extrudat liquide ayant la forme d'une fibre constituée de n veines liquides.

L'étape suivante consiste à tremper thermiquement, par refroidissement rapide, l'extrudat liquide ainsi obtenu jusqu'à obtenir un gel. Cette opération dite "étape de gélification" est réalisée par passage de l'extrudat liquide dans une zone dite "zone de gélification" contenant un milieu refroidissant, dit "milieu de gélification" ou "milieu gélifiant", maintenu à une température notablement inférieure à T_f (par exemple d'au moins 50°C).

La filière est située à une distance allant de quelques mm à quelques cm (préférentiellement environ 10 mm), au dessus de la zone de gélification. Le filage est ainsi réalisé selon la technique dite "avec couche de fluide non coagulante" (dry jet wet), l'extrudat liquide qui sort de la filière traversant une couche de fluide non coagulante, par exemple une couche d'air, avant de pénétrer dans la zone de gélification.

La zone de gélification comporte un milieu de gélification dont la température, notée T_b , varie selon le type de fibre recherchée, tout en étant notablement

inférieure à T_f . La température T_b est préférentiellement inférieure à la température ambiante, et plus préférentiellement inférieure à -10°C . La zone de gélification peut être constituée, par exemple, d'un bain liquide, ce liquide pouvant être miscible ou non miscible avec le système solvant. Ce bain liquide peut être par exemple un bain d'eau, ou à base d'eau, un bain de solvant organique, ou à base de solvant organique. De tels solvants sont par exemple les alcools, par exemple le méthanol, l'éthanol, les alcanes, par exemple l'heptane, l'octane, le nonane, les cétones, par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone, seuls ou en mélange.

De manière préférentielle, le milieu gélifiant est un liquide non miscible ou quasiment pas miscible avec le système solvant, ce milieu étant par exemple un alcane.

Un milieu gazeux refroidi, quoique moins pratique à utiliser lorsque le procédé de l'invention est mis en oeuvre, comme décrit ici, pour l'obtention de fibres ou de films, pourrait également constituer le milieu de gélification.

Dans cette zone de gélification, une fibre en dérivé cellulosique est donc obtenue par une trempe thermique de la composition de filage, sous forme d'un gel élastique et thermoréversible, généralement transparent.

Cette phase gel de la composition est caractérisée par l'apparition d'une force de rappel élastique lorsque le gel est soumis à un étirage de faible amplitude. Cette phase gel consiste en un réseau polymérique tridimensionnel gonflé dans son système solvant, à l'instar d'autres phases gel élastiques et thermoréversibles de polymères connues, telles que les gels d'alcool de polyvinyle, ou de polyéthylène.

La formation de la fibre sous forme de gel, dans la zone de gélification, étant le simple résultat d'une trempe thermique, elle peut s'effectuer sans échange de matière entre l'extrudat liquide et le milieu gélifiant, notamment sans départ, ou sans départ notable, de système solvant de la composition. Il suffit pour cela de choisir un milieu gélifiant qui soit non miscible ou quasiment pas miscible avec le système solvant de la composition.

En généralisant, le procédé de l'invention est de préférence mis en oeuvre avec

- 16 -

des conditions de gélification qui empêchent ou minimisent les échanges de matière entre l'extrudat liquide et le milieu gélifiant.

Cette étape de formation de la fibre par gélification est par conséquent très différente de toutes les étapes connues de formation, par filage, de fibres cellulosiques, comme décrit par exemple dans les demandes WO-A-85/05115 et WO-A-94/17136 précitées. Ces étapes connues consistent en effet, de manière classique, en une coagulation dont le principe est au contraire de provoquer une extraction importante de solvant hors de la fibre, lors de la formation de cette dernière.

En sortie de la zone de gélification, la fibre sous forme de gel ainsi formée est reprise sur un premier dispositif d'entraînement, constitué par exemple de rouleaux, dont la vitesse d'appel (vitesse d'entraînement linéaire de la fibre), notée V_{a1} , est choisie de préférence proche de V_e , mais sans que cela soit nécessaire. La fibre passe ensuite dans une succession de dispositifs de lavage à base de solvant organique, par exemple un alcool comme le méthanol, ou à base d'eau, afin d'extraire et d'éliminer de la fibre les solvants de la composition initiale.

A la sortie du lavage, la fibre est reprise sur un deuxième dispositif d'entraînement, par exemple des rouleaux, avec une vitesse d'appel V_{a2} , qui peut être, ou non, égale à V_{a1} . Lorsque V_{a2} et V_{a1} ont des valeurs différentes, on peut avoir entre les deux dispositifs d'entraînement soit un étirage de la fibre (si $V_{a2} > V_{a1}$) soit une relaxation de la fibre (si $V_{a2} < V_{a1}$).

L'utilisation de deux dispositifs d'entraînement n'est pas limitative, le procédé conforme à l'invention pouvant utiliser un seul dispositif d'entraînement, ou plus de deux dispositifs d'entraînement. C'est ainsi que la fibre sous forme de gel pourrait subir une étape de relaxation, ou d'étirage, entre la zone de gélification et la zone de lavage, en employant notamment des dispositifs d'entraînement supplémentaires.

La température des bains de lavage est en général supérieure à celle du milieu de gélification, mais sans que cela soit nécessaire. La fibre peut être séchée ou non avant de subir l'opération de régénération.

4. Régénération de la cellulose

Lors de cette étape de régénération, la fibre de formiate de cellulose est plongée pendant quelques secondes dans un bain de régénération, qui est par exemple à la température ambiante, ce bain étant constitué d'une solution alcaline, par exemple une solution de soude contenant de 1 à 5 % en poids de soude. La fibre ainsi régénérée est lavée, puis séchée.

Pendant ces différentes étapes d'élaboration (en particulier filage et régénération), la fibre peut être soumise à des étirages, imposés et subis, qui se traduisent par la valeur du rapport d'étirage total, noté FEF dans le tableau 2.

Le rapport d'étirage total est déterminé par le calcul, en partant de façon connue du titre de la fibre et de son degré de substitution mesurés après régénération, ainsi que des paramètres de mise en oeuvre du procédé et des caractéristiques de la composition. La valeur de FEF ainsi déterminée est par exemple très proche du rapport V_{a2}/V_e , en l'absence d'étirage ou de relaxation notables après le deuxième dispositif d'entraînement, notamment pendant la régénération.

5. Exemples

Le tableau 1 regroupe des exemples de compositions conformes à l'invention.

On réalise des essais de préparation de fibres en cellulose régénérée à partir des compositions du tableau 1, en suivant le procédé décrit dans les paragraphes 3 et 4 précédents. Les paramètres caractéristiques d'élaboration des fibres sont donnés dans le tableau 2. Les propriétés des fibres obtenues sont données dans le tableau 3.

Tous ces essais sont conformes à l'invention.

Les abréviations, symboles et unités utilisés dans ces tableaux 1 à 3 sont les suivants :

Pour le tableau 1 :

DMSO	: diméthylsulfoxyde ;
NMP	: N-méthylpyrrolidone ;
EG	: éthylèneglycol ;
DP	: degré de polymérisation de la cellulose dans le formiate de départ ;
DS	: degré de substitution du formiate de cellulose de départ (en %) ;
C	: concentration en formiate de cellulose dans la composition (en % en poids) ;
DS _c	: degré de substitution du formiate de cellulose dans la composition (en %) ;
T _f	: température de fusion de la composition sous forme de gel (en °C) ;
Ar _g	: allongement à la rupture de la composition sous forme de gel (en %) ;
σ _g	: contrainte à la rupture de la composition sous forme de gel (en MPa).

Pour le tableau 2 :

n	: nombre de trous de la filière ;
D	: diamètre de chaque trou de filière (en μm) ;
T _e	: température de la filière (en °C) ;
V _e	: vitesse de sortie de la filière (en mètre par minute) ;
T _b	: température de la zone de gélification (en °C) ;
V _{a1}	: première vitesse d'appel (en mètre par minute) ;
V _{a2}	: deuxième vitesse d'appel (en mètre par minute) ;
C _{NaOH}	: concentration en NaOH dans le bain de régénération (en % en poids) ;
t _{rég}	: temps de séjour dans le bain de régénération (en seconde)
FEF	: facteur d'étirage total.

Pour le tableau 3 :

Ti	: titre (en tex) ;
T	: ténacité (en cN/tex) ;
Ar	: allongement à la rupture (en %) ;
Mi	: module initial (en cN/tex) ;
DS _f	: degré de substitution de la cellulose en groupe formiate (en %).

Remarques sur ces exemples:

Dans les conditions de réalisation des compositions le degré de polymérisation du formiate de cellulose dans la composition est inférieur au degré de polymérisation du formiate de cellulose de départ, l'écart étant au maximum de 10 %, ce qui est très faible.

Les proportions du système solvant donnent la teneur relative des constituants I et II en poids.

Les exemples de compositions conformes à l'invention, ainsi que les caractéristiques de ces compositions, sont donnés dans le tableau 1, sous la forme de 10 essais différents référencés de "A" à "J".

Les fibres conformes à l'invention (14 exemples au total) et leurs paramètres d'élaboration apparaissent dans le tableau 2, les propriétés de ces fibres étant résumées dans le tableau 3. Toute lettre utilisée pour désigner une composition de filage donnée du tableau 1 sert également à désigner les fibres filées à partir de cette composition donnée, cette lettre étant, pour les tableaux 2 et 3, accompagnée d'un indice, l'indice "1" ou l'indice "2" selon que 1 fibre (1 essai de filage) ou 2 fibres (2 essais de filage) ont été réalisées à partir de la même composition. Par exemple, une seule fibre référencée "A1" dans les tableaux 2 et 3 a été filée à partir de la composition référencée "A" dans le tableau 1. Deux fibres, référencées "C1" et "C2" dans les tableaux 2 et 3, ont été filées à partir de la même composition référencée "C" dans le tableau 1.

Les propriétés des fibres données dans le tableau 3 sont celles des fibres régénérées finales. Ces caractéristiques concernent soit des fibres multifilamentaires, soit des monofilaments dans le cas des exemples C₁ et C₂ d'une part, J₁ et J₂ d'autre part.

Le diamètre des monofilaments conformes à l'invention est déterminé soit par le calcul, de manière connue à partir du titre et de la masse volumique (valeur moyenne: 1,50), soit par mesure sous microscope optique ou électronique (grossissement 200).

TABLEAU 1 : Exemples de compositions conformes à l'invention

Ex	Formiate de cellulose de départ		Composition				Propriétés mécaniques de la composition dans sa phase de gel		
	Système solvant		Formiate		T _g (°C)	Ar (%)	$\overline{\sigma_g}$ (MPa)		
			Proportions (I / II)	C (%)					
A	530	44	DMSO/EAU	80 / 20	17	40,6	81	70 ± 20	2,9 ± 1,0
B	1040	43	DMSO/EAU	80 / 20	12	35,2	91non déterminé.....	
C	950	44	DMSO/EAU	80 / 20	10	30,7	77non déterminé.....	
D	830	47	DMSO/EAU	80 / 20	14	40,0	84non déterminé.....	
E	530	44	DMSO/EG	80 / 20	14	32,0	73	71 ± 9	3,3 ± 0,4
F	560	45	NMP /EAU	80 / 20	14	43,0	68	90 ± 6	1,3 ± 0,3
G	560	45	NMP /EAU	70 / 30	14	36,0	80	69 ± 10	1,6 ± 0,5
H ^(a)	530	38	DMSO/EG;EAU	80 / 10;10	14	36,0	88	61 ± 5	2,2 ± 0,3
I	530	43	DMSO/EAU	80 / 20	17	36,0	81	62 ± 5	2,0 ± 0,4
J	830	41	DMSO/EAU	80 / 20	12	35,0	70	77 ± 5	1,3 ± 0,3

(^a) : le constituant II est formé d'un mélange en proportions relatives identiques d'eau et d'éthylèneglycol
DMSO : Diméthylsulfoxyde ; EG : Ethylèneglycol ; NMP : N-méthylpyrrolidone

TABLEAU 2 : Paramètres caractéristiques d'élaboration de fibres conformes à l'invention

Ex	Filage							Régénération		FEF	
	n	D (μm)	T _e (°C)	V _e (m/min)	Zone de gélification	T _b (°C)	V _{a1} (m/min)	V _{a2} (m/min)	C _{NaOH} (%)		t _{reg} (s)
A1	26	50	110	44,0	Méthanol	-15	60,0	63,0	1	180	1,4
B1	100	100	100	19,5	Méthanol	-16	23,2	25,0	3	45	1,4
C1	1	800	120	11,6	Méthanol	-18	11,6	12,0	5	60	1,3
C2	1	800	120	11,6	Méthanol	-18	6,0	8,0	5	60	0,7
D1	100	100	110	33,2	Eau	+ 4	18,0	18,0	3	120	0,8
E1	100	50	100	46,0	Méthanol	-15	60,0	63,0	1	300	1,4
F1	26	50	110	44,0	Méthanol	-15	60,0	63,0	1	120	1,5
F2	26	50	110	88,0	Méthanol	-15	100,0	100,0	1	120	1,1
G1	26	50	100	176,0	Méthanol	-15	100,0	100,0	1	120	0,6
G2	26	50	100	88,0	Méthanol	-15	100,0	100,0	1	120	1,2
H1	26	50	110	88,0	Méthanol	-15	100,0	100,0	5	6	1,1
I1	26	50	100	65,0	Eau	+16	60,0	60,0	3	40	0,9
J1	1	300	110	120,0	Heptane	-20	40,0	47,0	5	300	0,4
J2	1	300	110	27,0	Eau	+16	60,0	60,0	5	300	2,2

TABLEAU 3 : Propriétés des fibres conformes à l'invention

Ex	Tt (tex)	T (cN/tex)	Ar (%)	Mi (cN/tex)	DS _f (%)
A1	5,9	21,6	13,8	875	0,1
B1	61,1	28,0	10,3	1080	3,4
C1 ^(a)	35,2	21,2	19,0	960	2,8
C2 ^(b)	71,6	20,9	16,2	950	3,1
D1	127,0	29,4	6,4	1210	0,4
E1	18,5	20,6	7,1	1130	0,3
F1	4,7	22,6	11,1	980	2,6
F2	5,5	22,3	9,7	910	1,4
G1	10,9	23,5	10,3	870	3,3
G2	5,5	25,6	5,9	1165	1,6
H1	5,9	23,1	12,5	1220	1,2
I1	8,3	19,8	13,2	930	0,1
J1 ^(c)	21,0	18,2	19,6	920	0,2
J2 ^(d)	3,5	16,3	12,5	900	3,0

(a) : monofilament de diamètre 170μ
 (b) : monofilament de diamètre 370μ
 (c) : monofilament de diamètre 130μ
 (d) : monofilament de diamètre 55μ

Comme le montrent les exemples précédents, l'utilisation de l'acide formique et de l'acide phosphorique, lors de la réalisation du formiate de cellulose, permet d'obtenir un degré de substitution élevé en formiate de cellulose, supérieur à 30 %, sans diminution excessive du degré de polymérisation initial de la cellulose.

En outre, la possibilité de dérivation en solution, c'est-à-dire *in situ* (formylation et dissolution de la cellulose dans le même mélange solvant) permet d'obtenir une répartition homogène de ces groupes formiate, à la fois dans les zones amorphes et dans les zones cristallines du formiate de cellulose.

D'autres procédés d'obtention du formiate de cellulose sont possibles, ces procédés étant réalisés de préférence en solution pour obtenir cette répartition homogène des groupes formiate.

Comme le montre le tableau 1, le degré de substitution du formiate de cellulose peut être inférieur dans la composition à la valeur qu'il avait dans le formiate de départ, c'est-à-dire dans le formiate avant réalisation de la composition. Pour cette raison, on préfère les conditions de réalisation des compositions conformes à l'invention qui permettent d'avoir dans ces compositions une valeur de DS_C au moins égale à 25 %.

Le gel thermoréversible obtenu par une trempe thermique des compositions conformes à l'invention est élastique comme le montrent en détail les exemples A, E, F, G, H, I, J et des courbes force-allongement typiques de traction de gel de la figure qui correspondent aux exemples A (courbe C1), E (courbe C2) et G (courbe C3), l'axe des abscisses correspondant à l'allongement (ϵ) en % et l'axe des ordonnées correspondant à la force (F) en newtons.

Les filaments des fibres obtenues conformément à l'invention, lorsqu'ils sont examinés comme indiqué au paragraphe 3.3 du chapitre I précédent, montrent en section transversale (selon une direction normale à l'axe du filament) une morphologie qui est pratiquement continue de la périphérie jusqu'au coeur du filament, analogue à celle observée pour des fibres décrites dans la demande WO-A-94/17136 précitée. Par morphologie pratiquement continue de la périphérie jusqu'au coeur, on entend le fait que ces filaments présentent une bonne cohésion latérale, et ne comportent pas notamment une morphologie en

- 24 -

couches telle que décrite par exemple dans la demande WO-A-85/05115, pour des compositions anisotropes de filage, une telle morphologie en couches se caractérisant par une succession de nombreuses couches concentriques entourant l'axe de ces filaments, emboîtées les unes dans les autres, et liées entre elles par des forces cohésives relativement faibles.

Les fibres conformes à l'invention ont été soumises au test de fibrillation à l'eau tel que décrit au paragraphe 3.4 du chapitre I. Pour comparaison, ont été testées des fibres conformes aux demandes WO-A-85/05115 et WO-A-94/17136 précitées. Les fibres correspondant à la première demande WO-A-85/05115 répondent au test par une fibrillation forte, nettement marquée. Comparées à ces dernières, les fibres conformes à la seconde demande WO-A-94/17136, montrent une résistance à la fibrillation nettement améliorée ; mais la présence d'un certain nombre de fibrilles, à la surface des filaments testés, révèle une fibrillation non négligeable.

Seules les fibres de l'invention révèlent, à la sortie du test, un état de surface des filaments qui n'est quasiment pas modifié. En particulier, aucune présence de fibrilles n'est détectée à la surface des filaments. C'est ainsi que dans l'échelle de fibrillation (notes de fibrillation variant de 0 à 6) décrite dans le document précité de Marini et al (cf paragraphe 3.4, chap. I), la note de fibrillation serait égale à zéro (pas de fibrillation), ou dans tous les cas inférieure à 1, une note égale à 1 représentant déjà une très faible fibrillation comme illustré par exemple à la figure 5a du document de Marini ci-dessus.

En ce sens, on peut donc conclure que les filaments des fibres de l'invention ne fibrillent pas, ou quasiment pas.

En conséquence, les fibres conformes à l'invention révèlent une bien meilleure résistance à la fibrillation que les fibres cellulosiques décrites dans les demandes WO-A-85/05115 et WO-A-94/17136 précitées, elles-mêmes issues du formiate de cellulose.

Il est connu que la résistance à la fibrillation est une propriété particulièrement recherchée dans le domaine des fibres textiles cellulosiques, notamment lors des différentes étapes d'ennoblissement des fibres ou des tissus élaborés à partir de ces fibres (voir par exemple: Melliand Textilberichte, 10/93, pp. 945-956).

Pour résumer, grâce à la caractéristique nouvelle et tout à fait inattendue de la composition de l'invention qu'est son caractère de gel élastique et thermoréversible, une étape de coagulation n'est plus nécessaire pour l'obtention par filage de fibres cellulosiques. Cette étape de coagulation est ici remplacée par une étape de gélification qui peut être conduite sans départ, ou sans départ notable, du système solvant. Ainsi, peut être obtenue, par filage de gel, une fibre cellulosique constituée de filaments présentant une morphologie pratiquement continue dans une direction transversale, une très bonne cohésion latérale, ces filaments, en outre, ne fibrillant pas ou quasiment pas lorsqu'ils sont soumis au test de fibrillation à l'eau tel que décrit précédemment.

Un autre avantage de l'invention est que cette étape de gélification permet, en fonction des conditions expérimentales choisies pour le filage (en jouant notamment sur la température de gélification, la nature du milieu gélifiant, la forme des capillaires d'extrusion de la filière), de moduler très largement la forme de la section droite des filaments des fibres de l'invention. Il est ainsi possible d'obtenir, soit des filaments ayant une section droite très régulière, présentant des contours linéaires nets et précis (par exemple une excellente circularité), soit au contraire des filaments dont la section droite possède des contours fortement accidentés, par exemple crénelés. Une telle modulation permet notamment de modifier l'aspect optique des fibres ou des tissus textiles préparées à partir de ces fibres.

Les filaments, notamment les monofilaments, conformes à l'invention peuvent avoir une section transversale quelconque, par exemple de forme circulaire ou ovale. Dans le cas où la section transversale n'est pas circulaire, le terme "diamètre" signifie alors la plus petite dimension de cette section.

De préférence, la composition conforme à l'invention a au moins une des caractéristiques suivantes :

- la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 4 % en poids ;
- le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate est au moins égal à 25 % ;
- le degré de polymérisation de la cellulose dans le formiate est au moins égal à 200.

Avantageusement, la composition conforme à l'invention a au moins une des caractéristiques suivantes :

- la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 8 % en poids ;
- le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate est au moins égal à 30 % ;
- le degré de polymérisation de la cellulose dans le formiate est au moins égal à 500 ;
- la teneur relative en constituant(s) (II) dans le système solvant est au moins égale à 15 % en poids et plus avantageusement au moins égale à 20 %,

De préférence, la température de fusion du gel, T_f , est supérieure à 50°C.

Le procédé conforme à l'invention présente notamment les avantages suivants :

- Il n'est pas polluant dans les conditions d'utilisation si on le compare aux procédés de la viscose ou de la rayonne ;
- Le procédé peut être utilisé pour produire des fibres dont le titre et les propriétés mécaniques (ténacité, module initial, allongement à la rupture) varient dans une large mesure, en jouant notamment sur le degré de polymérisation de la cellulose, sur la concentration en formiate de cellulose dans la composition de filage et sur le facteur d'étirage lors des différentes étapes d'élaboration de la fibre. C'est ainsi par exemple qu'il permet d'obtenir des monofilaments de titre élevé ayant des propriétés mécaniques comparables à celles de multifilaments cellulosiques connus ;
- Il est économique car il permet la mise en oeuvre de solutions de filage plus concentrées que celles qui sont utilisées dans les procédés connus de production de fibres de viscose ou de fibres de rayonne.

De préférence, la fibre conforme à l'invention a au moins une des caractéristiques suivantes :

- sa ténacité est au moins égale à 20 cN/tex;
- son allongement à la rupture est au moins égal à 10 % et avantageusement au moins égal à 15 %.

De préférence, la fibre monofilamentaire conforme à l'invention a un diamètre au moins égal à 100 micromètres et un titre au moins égal à 11,5 tex.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits.

C'est ainsi que la composition conforme à l'invention peut être utilisée pour réaliser des films, par exemple en utilisant une technique de coulée sur tambour refroidi ou en utilisant une technique d'extrusion avec passage, en sortie de filière, dans un espace de fluide non coagulant.

Grâce a ses propriétés nouvelles et inattendues, la composition conforme à l'invention peut, en définitive, prendre un grand nombre de formes possibles à l'état liquide, puis, à la suite d'une trempe thermique, être transformée en un article intermédiaire, de forme déterminée, en gel de formiate de cellulose, l'invention concernant également un tel article. Cet article intermédiaire sera ensuite régénéré pour fournir un article fini en cellulose régénérée.

La première étape de transformation de la composition, selon le procédé conforme à l'invention, pourra être, outre une opération d'extrusion, une opération de moulage, de coulée, de pressage, de pulvérisation, ou ,plus généralement, toute mise en forme précise et déterminée, à l'état liquide, de la composition, avant mise en oeuvre de l'étape suivante de gélification par trempe thermique.

Les compositions conformes à l'invention peuvent ainsi être utilisées pour réaliser, à l'aide du procédé de l'invention, tout type d'articles en cellulose régénérée autres que des fibres ou des films, par exemple des particules ou des microparticules de forme sphérique ou quasi-sphérique.

D'autre part, différents constituants peuvent être éventuellement ajoutés au formiate de cellulose, ou au système solvant, avant, pendant ou après la dissolution du formiate, sans que l'esprit de l'invention soit modifié. De tels constituants, s'ils sont présents, le sont en proportion mineure, le total de leurs parties en poids dans la composition étant de préférence inférieur à 10 %, de manière encore plus préférentielle inférieur à 5 %.

A titre d'exemple, ces constituants supplémentaires pourraient être des sels, par exemple des halogénures de métaux alcalins ou alcalino-terreux, des plastifiants, des polymères susceptibles de se dissoudre avec la cellulose, des surfactants,

- 28 -

divers additifs ou charges permettant par exemple d'améliorer la transformation et la mise en oeuvre des compositions de l'invention, par exemple leur filabilité, leur étirabilité, ou encore d'améliorer les propriétés des articles obtenus, par exemple des fibres ou films, comme les propriétés mécaniques, les propriétés d'endurance, l'adhésivité à une matrice de gomme.

En outre, le terme "formiate de cellulose" couvre les cas où les groupes alcool de la cellulose sont substitués par d'autres groupes que les groupes formiate, en plus de ceux-ci, par exemple des groupes esters, notamment des groupes acétate, le degré de substitution de la cellulose en ces autres groupes étant de préférence inférieur à 10 %.

REVENDECATIONS

1. Composition comportant un dérivé cellulosique, caractérisée par les points suivants :
 - a) elle contient du formiate de cellulose et un système, dit "système solvant", susceptible de dissoudre ce formiate ;
 - b) - pour une température au moins égale à une valeur T_f , la composition est une solution ;
- pour une température notablement inférieure à T_f , la composition est un gel élastique et thermoréversible.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le système solvant est formé d'au moins un constituant (I) solvant aprotique du formiate de cellulose et d'au moins un constituant (II) non solvant du formiate de cellulose, la quantité de ce non solvant, ou de l'ensemble de ces non solvants, étant au moins égale à 10 % en poids et au plus égale à 40 % en poids du poids total du système solvant.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que :
 - le constituant solvant aprotique est choisi dans le groupe (I) formé par les alkylsulfoxydes, les lactames, les amides acycliques, les dérivés cycliques de l'urée substitués par le méthyle sur l'azote, les lactames et les amides acycliques pouvant être, ou non, substitués, et
 - le constituant non solvant est choisi dans le groupe (II) formé par l'eau et les alcools.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le constituant solvant aprotique est le diméthylsulfoxyde.
5. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que les alcools du groupe (II) sont l'éthylène glycol, le propylène glycol et le glycérol.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 4 % en poids.

- 30 -

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate est au moins égal à 25 %.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le degré de polymérisation de la cellulose dans le formiate est au moins égal à 200.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que la concentration en formiate de cellulose est au moins égale à 8 % en poids.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate est au moins égal à 30 %.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que le degré de polymérisation de la cellulose, dans le formiate, est au moins égal à 500.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisée en ce que la teneur relative en constituant(s) (II) dans le système solvant est au moins égale à 15 % en poids.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que la teneur relative en constituant(s) (II) dans le système solvant est au moins égale à 20 % en poids.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que T_f est supérieure à 50°C.

15. Procédé pour préparer un article en cellulose régénérée, caractérisé par les points suivants :

- a) on transforme la composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 14 en un objet liquide ayant la forme de l'article désiré, à une température telle que la composition est une solution ;
- b) on effectue une trempe thermique dudit objet liquide, par refroidissement

- 31 -

rapide de la solution dans un milieu de gélification dont la température est notablement inférieure à T_f , de façon à obtenir un gel élastique et thermoréversible ;

- c) on lave l'article sous forme dudit gel pour enlever la totalité ou la majeure partie du système solvant ;
- d) on régénère la cellulose de l'article ;
- e) on lave et on sèche l'article ainsi régénéré.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la température du milieu de gélification est inférieure à -10°C .

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que, lors de l'étape a), on transforme la composition en un objet liquide ayant la forme d'une fibre ou d'un film.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il est un procédé de filage selon la technique dite "avec couche de fluide non coagulante".

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le milieu de gélification est un liquide non miscible, ou quasiment pas miscible avec le système solvant.

20. Article en cellulose régénérée obtenu selon le procédé conforme à l'une quelconque des revendications 15 à 19.

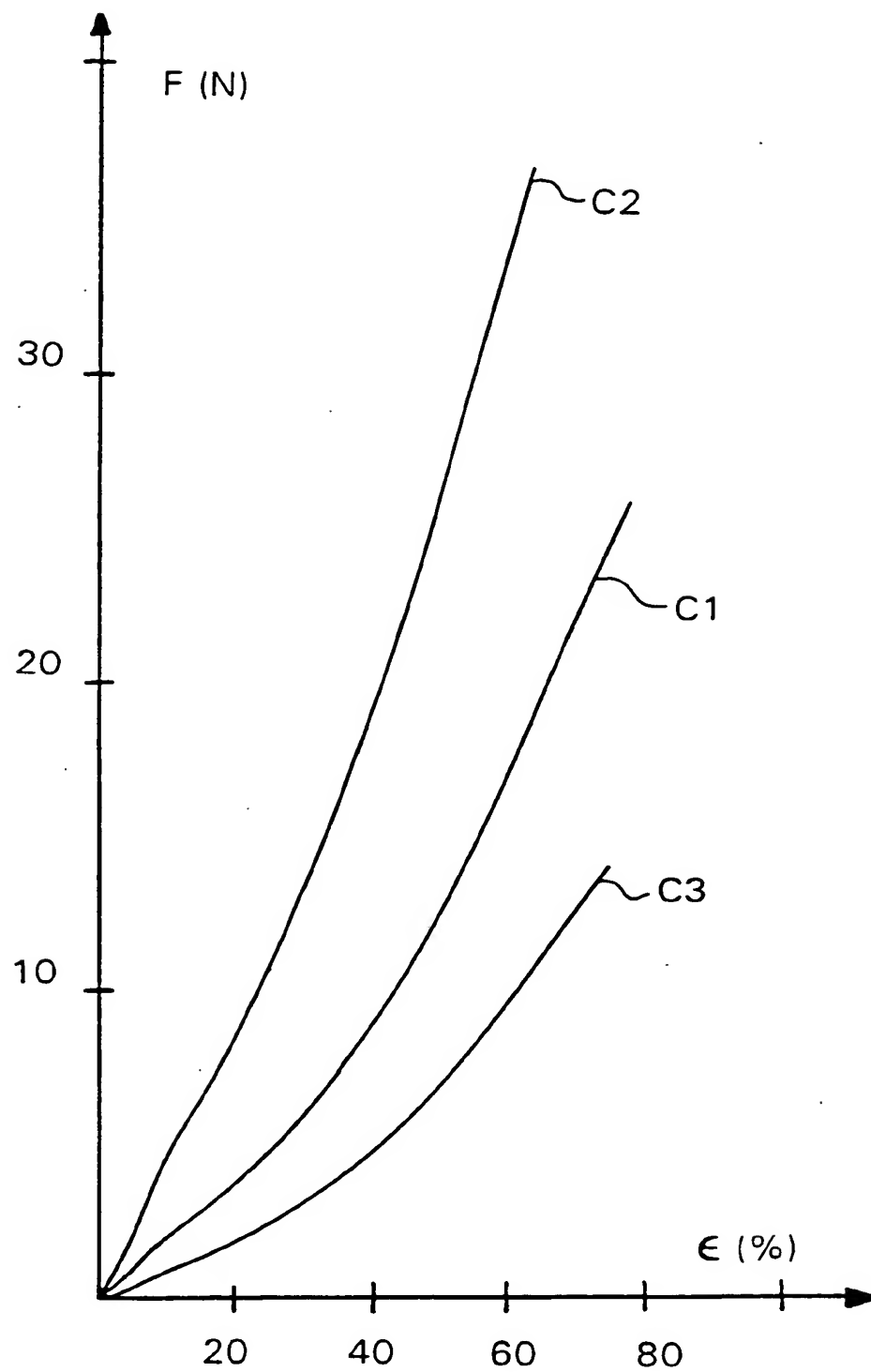
21. Article selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il est une fibre ou un film.

22. Fibre en cellulose régénérée, constituée d'au moins un filament, caractérisée en ce qu'elle a les propriétés suivantes :

- a) le degré de substitution de la cellulose en groupes formiate, noté DS_f et exprimé en %, vérifie la relation suivante : $0 < DS_f < 5$;
- b) le filament a, en section transversale, une morphologie pratiquement continue de la périphérie jusqu'au coeur ;
- c) le filament ne fibrille pas, ou quasiment pas ;
- d) la fibre a un module initial au moins égal à 500 cN/tex , un allongement à la rupture au moins égal à 5 % et une ténacité au moins égale à 15 cN/tex .

23. Fibre selon la revendication 22, caractérisée en ce qu'elle est une fibre monofilamentaire dont le diamètre est supérieur à 40 μm et dont le titre est supérieur à 2,0 tex.
24. Fibre selon la revendication 23, caractérisée en ce que son diamètre est au moins égal à 100 micromètres et son titre est au moins égal à 11,5 tex.
25. Fibre selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisée en ce que sa ténacité est au moins égale à 20 cN/tex.
26. Fibre selon l'une quelconque des revendications 22 à 25, caractérisée en ce que son allongement à la rupture est au moins égal à 10 %.
27. Fibre selon la revendication 26, caractérisée en ce que son allongement à la rupture est au moins égal à 15 %.
28. Assemblage comportant au moins une fibre et/ou un film conformes à l'une quelconque des revendications 21 à 27.
29. Article renforcé par au moins une fibre et/ou un film conformes à l'une quelconque des revendications 21 à 27, et/ou par au moins un assemblage conforme à la revendication 28.
30. Article renforcé selon la revendication 29, caractérisé en ce qu'il est une enveloppe de pneumatique.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/CH 95/00014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L1/10 D01F2/00 D01F2/28 C08J5/18 B60C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L D01F C08J B60C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO, A, 94 17136 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.) 4 August 1994 cited in the application	1, 6-11, 15, 17, 18, 20-22, 28-30
A	US, A, 5 047 180 (HOECHST CELANESE CORPORATION) 10 September 1991 see claims 1-8, 11-13	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 1995

Date of mailing of the international search report

03. 05. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 95/00014

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE., vol.198, no.3451, 1992, BASEL CH pages 155 - 164 M.SCHNABELRAUCH ET AL. 'Readely hydrolyzable cellulose esters as intermediates for the regioselective derivatization of cellulose' * conclusions * see abstract ---	1-3
A	JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER LETTERS EDITION, vol.24, 1986, NEW YORK US pages 495 - 501 T. FUTJIMOTO ET AL 'Reaction of cellulose with formic acid and stability of cellulose formate' see page 500; table III ---	1-3
A	WO,A,91 16357 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 31 October 1991 see examples ---	1,15,17, 20-22
A	WO,A,85 05115 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE) 21 November 1985 cited in the application see claims 9-17; examples III-8,13,14; table 18 ---	15,17, 20-27
A	EP,A,0 220 642 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE) 6 May 1987 see claims -----	28-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 95/00014

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9417136	04-08-94	FR-A- 2700772 AU-B- 5856394 CA-A- 2125878	29-07-94 15-08-94 04-08-94
US-A-5047180	10-09-91	US-A- 5064949	12-11-91
WO-A-9116357	31-10-91	NONE	
WO-A-8505115	21-11-85	AU-B- 580060 AU-A- 4236685 CA-A- 1274952 DE-A- 3561821 EP-A,B 0179822 FI-C- 91089 FI-B- 93557 NO-A- 950109 US-A- 4839113	22-12-88 28-11-85 09-10-90 14-04-88 07-05-86 10-05-94 13-01-95 23-12-85 13-06-89
EP-A-0220642	06-05-87	FR-A- 2589106 AU-B- 587644 AU-A- 6437486 CA-A- 1294520 IE-B- 58899 JP-A- 62101502 OA-A- 8433 US-A- 4926920	30-04-87 24-08-89 30-04-87 21-01-92 01-12-93 12-05-87 30-06-88 22-05-90

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No
PCT/CH 95/00014

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08L1/10 D01F2/00

D01F2/28

C08J5/18

B60C9/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08L D01F C08J B60C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	--	-------------------------------

P,A	WO,A,94 17136 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.) 4 Août 1994 cité dans la demande	1,6-11, 15,17, 18, 20-22, 28-30
-----	---	---

A	US,A,5 047 180 (HOECHST CELANESE CORPORATION) 10 Septembre 1991 voir revendications 1-8,11-13 --- -/-- ---	1-13
---	---	------

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non
considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international
ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de
priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une
autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à
une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais
postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la
date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la
technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe
ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut
être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité
inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée
ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive
lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres
documents de même nature, cette combinaison étant évidente
pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 Avril 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03.05.95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mazet, J-F

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>ANGEWANDTE MAKROMOLEKULARE CHEMIE., vol.198, no.3451, 1992, BASEL CH pages 155 - 164 M.SCHNABELRAUCH ET AL. 'Readely hydrolyzable cellulose esters as intermediates for the regioselective derivatization of cellulose' * conclusions * voir abrégé</p> <p>---</p>	1-3
A	<p>JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER LETTERS EDITION, vol.24, 1986, NEW YORK US pages 495 - 501 T. FUTJIMOTO ET AL 'Reaction of cellulose with formic acid and stability of cellulose formate' voir page 500; tableau III</p> <p>---</p>	1-3
A	<p>WO,A,91 16357 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 31 Octobre 1991 voir exemples</p> <p>---</p>	1,15,17, 20-22
A	<p>WO,A,85 05115 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE) 21 Novembre 1985 cité dans la demande voir revendications 9-17; exemples III-8,13,14; tableau 18</p> <p>---</p>	15,17, 20-27
A	<p>EP,A,0 220 642 (MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE) 6 Mai 1987 voir revendications</p> <p>-----</p>	28-30

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9417136	04-08-94	FR-A- 2700772	29-07-94
		AU-B- 5856394	15-08-94
		CA-A- 2125878	04-08-94

US-A-5047180	10-09-91	US-A- 5064949	12-11-91

WO-A-9116357	31-10-91	AUCUN	

WO-A-8505115	21-11-85	AU-B- 580060	22-12-88
		AU-A- 4236685	28-11-85
		CA-A- 1274952	09-10-90
		DE-A- 3561821	14-04-88
		EP-A, B 0179822	07-05-86
		FI-C- 91089	10-05-94
		FI-B- 93557	13-01-95
		NO-A- 950109	23-12-85
		US-A- 4839113	13-06-89

EP-A-0220642	06-05-87	FR-A- 2589106	30-04-87
		AU-B- 587644	24-08-89
		AU-A- 6437486	30-04-87
		CA-A- 1294520	21-01-92
		IE-B- 58899	01-12-93
		JP-A- 62101502	12-05-87
		OA-A- 8433	30-06-88
		US-A- 4926920	22-05-90
